

## Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Vorrichtungen

### Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Elektrochemie und beschreibt eine Membran-Elektroden-Einheit („MEE“) für elektrochemische Vorrichtungen, wie beispielsweise Brennstoffzellen (Membran-Brennstoffzellen, PEMFC, DMFC etc.), Elek-trolyseure oder elektrochemische Sensoren. Des weiteren wird ein Verfahren zur Her-stellung der Membran-Elektroden-Einheit sowie ihre Verwendung beschrieben.

10 Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brenn-stoff kann Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen  
15 Brennstoffzellen in Kombination mit Elektromotoren zunehmend Bedeutung als Alternative für herkömmliche Verbrennungsmotoren.

Insbesondere die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) eignet sich aufgrund ihrer kompakten Bauweise, ihrer Leistungsdichte sowie ihres hohen Wirkungsgrades für den Einsatz in Elektroautomobilen.

20 Unter einem PEM-Brennstoffzellenstapel wird im Rahmen dieser Erfindung eine stapelweise Anordnung („Stack“) von Brennstoffzelleneinheiten verstanden. Eine Brennstoffzelleneinheit wird im folgenden auch kurz als Brennstoffzelle bezeichnet. Sie enthält jeweils eine Membran-Elektroden-Einheit (MEE), die zwischen sog. bipolaren Platten, die auch als Separatorplatten bezeichnet werden und zur Gaszufuhr und Strom-  
25 leitung dienen, angeordnet ist.

Eine Membran-Elektroden-Einheit besteht aus einer ionenleitenden Membran, die auf beiden Seiten mit katalysatorhaltigen Reaktionsschichten, den Elektroden, versehen ist. Eine der Reaktionsschichten ist als Anode für die Oxidation von Wasserstoff und die zweite Reaktionsschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebil-  
30 det. Auf diese Katalysatorschichten werden sogenannte Gasverteilersubstrate aus Kohlefaservlies, Kohlefaserpapier oder Kohlefasergewebe aufgebracht. Sie ermöglichen einen guten Zugang der Reaktionsgase zu den Elektroden sowie eine gute Ableitung des

Zellenstroms. Anode und Kathode enthalten Elektrokatalysatoren, die die jeweilige Reaktion (Oxidation von Wasserstoff beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff) katalytisch unterstützen.

Als katalytisch aktive Komponenten werden bevorzugt die Metalle der Platingruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. In der Mehrzahl werden sogenannte Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen die katalytisch aktiven Platingruppenmetalle in hochdispenser Form auf die Oberfläche eines leitfähigen Trägermaterials aufgebracht wurden. Die mittlere Kristallitgröße der Platingruppenmetalle liegt dabei etwa zwischen 1 und 10 nm. Als Trägermaterialien haben sich feinteilige, leitfähige Ruße bewährt.

Die ionenleitende Membran besteht vorzugsweise aus protonenleitenden Polymermaterialien. Diese Materialien werden im folgenden auch kurz als Ionomere bezeichnet. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen verwendet. Dieses Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion<sup>®</sup> von DuPont vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie dotierte sulfonierte Polyetherketone oder dotierte sulfonierte oder sulfinierte Arylketone sowie dotierte Polybenzimidazole einsetzbar. Geeignete ionenleitende Membranen sind von O. Savadogo in "Journal of New Materials for Electrochemical Systems" I, 47-66 (1998) beschrieben. Für die Verwendung in Brennstoffzellen benötigen diese Membranen im allgemeinen eine Dicke zwischen 10 und 200  $\mu\text{m}$ .

Die vorliegende Erfindung beschreibt Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich der Leistung, der Lebensdauer und der Abdichtung der Gasräume bzw. Gaszuführungen. Die Abdichtung der Gasräume der PEM-Brennstoffzelle gegenüber der Außenluft und gegenüber dem jeweils anderen Reaktivgas ist essentiell für die Sicherheit und für die Anwendung der Brennstoffzellentechnologie.

Schon in US 5,407,759 werden solche Konzepte für Phosphorsäure-Brennstoffzellen (PAFC) beschrieben. Die Zelle enthält Phosphorsäure zwischen einem Paar Elektroden und einen Dichtungsrahmen aus einem Metalloxid und Fluorkautschuk. Ein zusätzliches Dichtungsband ist zwischen Elektrode und Dichtungsrahmen angebracht.

Weitere Aufbaukonzepte für Membran-Elektroden-Einheiten sind in US 3,134,697 und EP 700 108 A2 beschrieben. Diese Konzepte sind dadurch gekennzeichnet, daß die Membran einen über die Elektroden hervorstehenden Rand bildet, der beim Abdichten der Zelle zwischen den Zellplatten und, falls nötig, zwischen weitere Dichtungen eingespannt wird.

Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) mit überstehendem Membranrand sind bei ihrer Herstellung und bei der Montage jedoch empfindlich für mechanische Beschädigungen der Membran. Solche Beschädigungen führen leicht zum Ausfall der Zelle, da die Membran die Gasräume der Reaktivgase Wasserstoff und Sauerstoff voneinander abtrennen muss. Besonders leicht tritt eine Membranschädigung ein, wenn sehr dünne Membranen (d.h. bis zu 25 µm Dicke) eingesetzt werden. Dies führt besonders bei der MEE-Fertigung im kontinuierlichen Verfahren zu Problemen.

Eine weitere Aufbaumethode für MEEs ist in US 3,134,697 offenbart und beschreibt den Einsatz von vorgeschnittenen Rahmen aus Polymermaterial, die rund um die Elektroden zwischen Membran und Bipolarplatten platziert werden.

In EP 0 586 461 B1 werden verschiedene Aufbaugeometrien für abgedichtete Membran-Elektroden-Einheiten vorgeschlagen, bei denen die aus zwei Gasverteilersubstraten und einer Membran gebildete Membran-Elektroden-Einheit mit elastischem Dichtungs-material umfaßt und komprimiert wird. Die Einfassung der MEE mit anschließender Komprimierung kann bei einer Beschädigung bzw. Perforation der Membran zum Ausfall der Zelle führen.

Ein anderes Konzept ist in US 5,176,966 beschrieben. Die porösen, elektrisch leitfähigen, aus Kohlefaserpapier bestehenden Gasverteilersubstrate der Membran-Elektroden-Einheit bedecken die Membran vollständig, d.h. die Membran und die Gasverteilersubstrate weisen die gleichen Abmessungen auf und sind „coextensiv“. Die Abdichtung erfolgt durch Imprägnierung der Kohlefasersubstrate („carbon fiber paper“) mit einem Dichtmaterial um die elektrochemische aktive Fläche und um die Öffnungen für Fluidtransport herum.

Die DE 197 03 214 beschreibt eine Membran-Elektroden-Einheit, die ebenfalls ein co-extensives Design aufweist, wobei die Membran auf beiden Oberflächen im wesentlichen vollständig von den Elektroden bzw. Gasverteilersubstraten bedeckt ist. Um den Umfang der Membran-Elektroden-Einheit ist ein integrierter Dichtrand vorgesehen,

der den Randbereich mindestens einer Elektrode durchdringt. Das Dichtungsmaterial steht, außer an der Stirnfläche, nicht in Kontakt mit einer freien Membranoberfläche.

Bei den Aufbaukonzepten, die auf dem coextensiven Design basieren (d.h. bei denen im wesentlichen die gesamte Membranfläche durch Gasverteilersubstrate bzw. Elektroden bedeckt und gestützt wird), sind die Pole der Brennstoffzelle (d.h. Anode und Kathode) an ihrem Rand nur um wenige Mikrometer (in der Regel weniger als 100  $\mu\text{m}$ ) voneinander getrennt. Beim Schneiden bzw. Vereinzeln der MEEs und bei anderen nachfolgenden Verarbeitungsschritten besteht die Gefahr, daß die Elektroden kurzgeschlossen werden (beispielsweise durch Fasern aus den Gasverteilersubstraten). Dies bedeutet, dass es bei der Fertigung von MEEs nach dem coextensiven Design häufig zu Kurzschlüssen und Ausfällen kommen kann.

Ein weiteres Problem des coextensiven Designs ist die gasdichte Abtrennung der Reaktivgase Sauerstoff (bzw. Luft) und Wasserstoff voneinander. Die Abdichtung würde eine perfekte Imprägnierung des peripheren Gasverteilterandbereichs erfordern. Diese Imprägnierung muß aber bis zur unter dem Gasverteilersubstrat befindlichen Membran erfolgen, um ein Durchkriechen des Wasserstoffs zum äußeren Rand des Gasverteilersubstrates zu verhindern. Aufgrund der feinen Poren in den Gasverteilersubstraten und Katalysatorschichten ist dies jedoch kaum möglich. Ein direkter Kontakt des Dichtungsmaterials mit einer freiliegenden Fläche der ionenleitenden Membran ist nicht vorhanden. Daher kann es beim co-extensiven Design zu einem erhöhten Durchtritt von Wasserstoff auf die Kathode der Membran-Elektroden-Einheit kommen, was sich in einer Erniedrigung der offenen Zellspannung (OCV) und, damit verbunden, in einer niedrigeren elektrischen Leistung der MEE äußert.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Membran-Elektroden-Einheit bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik überwindet und insbesondere ein verbessertes Aufbaukonzept aufweist.

Diese Aufgabe wird durch die Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Membran-Elektroden-Einheit werden in den Unteransprüchen beschrieben. Weitere Ansprüche sind auf Verfahren zu ihrer Herstellung, auf ihre Abdichtung bzw. Imprägnierung, sowie auf die Verwendung der er-

findungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit in elektrochemischen Vorrichtungen gerichtet.

Die erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit weist eine ionenleitende Membran auf, die auf Vorder- und Rückseite eine Katalysatorschicht besitzt, welche wiederum jeweils mit einem Gasverteilersubstrat verbunden sind, wobei das erste Gasverteilersubstrat eine geringere flächige Ausdehnung als die ionenleitende Membran aufweist und das zweite Gasverteilersubstrat im wesentlichen deckungsgleich mit der Membran ist. Die erfindungsgemäßen Aufbauten der Membran-Elektroden-Einheit sind in den **Figuren 1 bis 5** schematisch als Schnittbild dargestellt.

**Figur 1** zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit sog. „semi-coextensivem“ Design. (1) bezeichnet darin die ionenleitende Membran, die auf Vorder- und Rückseite mit den Katalysatorschichten (2) und (3) in Kontakt steht. Die flächige Ausdehnung des ersten Gasverteilersubstrates (4) ist kleiner als die der Membran (1), so daß die Membran (1) auf der Vorderseite eine nicht vom Gasverteilersubstrat (4) gestützte Oberfläche (6) aufweist. Die Unterseite der Membran (1) steht ganzflächig in Kontakt mit der Katalysatorschicht (3), und wird ganzflächig von Gasverteilersubstrat (5) gestützt. Das kleinere Gasverteilersubstrat ist dabei zentriert auf der Membran angeordnet. Der Abstand von der Außenkante des kleineren ersten Gasverteilersubstrates (4) zur Außenkante der größeren zweiten Gasverteilersubstrates (5) in der fertigen Membran-Elektroden-Einheit beträgt mindestens 0,5 mm umlaufend, vorzugsweise mindestens 1 mm. Die Katalysatorschichten (2) und (3) weisen unterschiedliche flächige Ausdehnungen auf, d.h. sie sind nicht gleich groß.

In **Figur 2** ist eine zweite bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen MEE mit semi-coextensivem Design gezeigt. Im wesentlichen ist der Aufbau vergleichbar mit **Figur 1**, jedoch weisen die Katalysatorschichten (2) und (3) die gleiche flächige Ausdehnungen auf. Die Fläche des ersten Gasverteilersubstrates (4) ist kleiner als die der Membran (1), so daß die Membran (1) auf der Vorderseite wieder eine nicht von Gasverteilersubstrat (4) gestützte Oberfläche (6) besitzt. Die Katalysatorschichten (2) und (3) besitzen in dieser Ausführungsform eine kleinere Fläche als die ionenleitende Membran. In einer alternativen Ausführungsform können jedoch die Katalysator-

schichten (2) und (3) die gleiche flächige Ausdehnung wie die ionenleitende Membran (1) aufweisen.

**Figur 3** zeigt ebenfalls als Schnittbild die Abdichtung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit geeignetem Dichtungsmaterial (7). Dabei ist der Rand der Gasverteilersubstrate (4, 5) und die nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützte Oberfläche (6) der ionenleitfähigen Membran (1) mit einem Dichtungsmaterial (7) um-

5 fasst. Das Dichtungsmaterial (7) kann durch eingearbeitete pulverförmige oder faserförmige Materialien mechanisch verstärkt sein.

Weiterhin kann, wie in **Figur 4** gezeigt, das Dichtungsmaterial den Randbereich der Gasverteilersubstrate (4, 5) bis zu einer Breite von mindestens 0,5 mm, vor-

10 zugsweise 3 bis 10 mm imprägnieren. Diese zusätzlich imprägnierten Stellen der Gasverteilersubstrate (4, 5) sind in dieser Figur mit (7a) gekennzeichnet.

**Figur 5** zeigt eine weitere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen MEE, wobei diese einen mehrlagigen bzw. mehrschichtigen Rahmen aus Dichtungsmaterial besitzt. Der Rahmen besteht vorzugsweise aus zwei Lagen von kriechfestem Dichtungsmaterial (8), die jeweils auf der Vorder- sowie auf der Rückseite der MEE ange-

15 bracht sind. Diese Lagen aus kriechfestem Dichtungsmaterial (8) sind mittels einer Schicht aus weiterem Dichtungsmaterial (7) sowohl miteinander, als auch gleichzeitig mit der gesamten MEE verbunden. Die Dicke des gesamten Rahmens ist so ausgelegt, dass die Gasverteilersubstrate (4, 5) der MEE in einer zusammengebauten PEM-Zelle optimal komprimiert werden. Weitere Lagen bzw. Schichten an Dichtungsmaterial sind

20 möglich.

Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design ist das Vorhandensein einer freien, nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützten bzw. abgedeckten Membranoberfläche (6). Es hat sich

25 überraschenderweise gezeigt, dass gerade durch diesen Umstand eine wesentlich bessere Gasdichtigkeit bei der Abdichtung bzw. Versiegelung des Randbereiches der Membran-Elektroden-Einheit erzielt wird. Dies ist vor allem deshalb von großer Bedeutung, weil bei erhöhtem Durchtritt von Wasserstoff auf die Sauerstoffseite der Brennstoffzelle sogenannte „hot spots“ auftreten können, an denen der Wasserstoff katalytisch ver-

30 brannt wird. Dies kann schon nach kurzer Einsatzdauer zum Ausfall der Zelle führen. Solche Effekte können aber vor allem bei längerem Betrieb der MEE im PEM-

Brennstoffzellenstack auftreten und die die Stack-Lebensdauer erheblich verkürzen. Anzeichen für einen erhöhten Wasserstoff-Durchtritt auf die Sauerstoffseite der Brennstoffzelle ist die Herabsetzung der offenen Zellspannung ohne Strom (engl. „open cell voltage“, „OCV“) auf einen Wert unter 920 mV. Der Wasserstoffdurchtritt kann weiterhin als Durchtrittsstrom mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie gemessen werden. Werte für die Durchtrittsstromdichte von größer als  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  zeigen Leckagen an. Die geschilderten Messmethoden werden in der vorliegenden Anmeldung verwendet um die verbesserten Eigenschaften der Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design zu dokumentieren.

- 10 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen MEE ist, daß sie aufgrund des beschriebenen Aufbaus eine stabile, gut handhabbare Struktur besitzt. Die beiden Pole bzw. Elektroden der Membran-Elektroden-Einheit sind im Randbereich aufgrund des erfindungsgemäßen Aufbaues räumlich weiter voneinander getrennt. Die Kurzschlußgefahr ist deutlich reduziert. Beim Schneiden bzw. Vereinzeln der MEEs und bei anderen
- 15 nachfolgenden Verarbeitungsschritten besteht nicht die Gefahr, daß die Pole z.B. durch Fasern aus den Gasverteilersubstraten kurzgeschlossen werden.

Die erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheiten können mit allen gängigen Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt sind.

- 20 Ein Weg führt beispielsweise über das Zusammenfügen bzw. Laminieren zweier katalysatorbeschichteter Gasverteilersubstrate auf der Vorder- und Rückseite der ionenleitenden Membran. Die betreffenden Gasverteilersubstrate mit unterschiedlichen flächigen Ausdehnungen werden mit katalysatorhaltigen Tinten beschichtet und getrocknet. Die so erzeugten Katalysatorschichten enthalten, je nach Zusammensetzung der
- 25 Tinten, edelmetallhaltige Katalysatoren und gegebenenfalls ionenleitende Materialien und weitere Hilfsstoffe wie Porenbildner oder PTFE. Geeignete Tinten sind in der EP 1 176 452 beschrieben. Sodann verpresst man diese mit einer Membran unter Anwendung von Hitze und Druck, wobei die flächige Ausdehnung der Membran jener des größeren Gasverteilersubstrates entspricht. Die Gasverteilersubstrate (GDLs) können aus porösen, elektrisch leitfähigen Materialien wie Kohlefaserpapier, Kohlefaservlies, Kohlefasergewebe, Metallnetze, metallisierte Fasergewebe und ähnlichem bestehen ("Verfahren über katalysatorbeschichtete Gasverteilersubstrate").
- 30

Alternativ können auch katalysatorbeschichtete Membranen („catalyst-coated-membranes“, „CCMs“) eingesetzt werden. Auf den direkt auf die Membran aufgetragenen Katalysatorschichten bringt man dann in einem weiteren Verbindungsschritt die Gasverteilersubstrate auf, die in der Regel nicht mit Katalysator beschichtet sind. Wichtig ist auch hierbei, dass eines der beiden Gasverteilersubstrate im wesentlichen deckungsgleich mit der Membran ist und das zweite Gasverteilersubstrat kleiner als die Membran ist (sog. "Verfahren über katalysatorbeschichtete Membranen").

Selbstverständlich sind auch Mischformen und Kombinationen dieser beiden Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen MEEs möglich.

Die ionenleitende Membran besteht in der Regel aus protonenleitenden Polymermaterialien. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluor-vinylether-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen verwendet. Dieses Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion® von DuPont vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie dotierte sulfonierte Polyetherketone oder dotierte sulfonierte oder sulfinierte Arylketone sowie dotierte Polybenzimidazole einsetzbar.

Zur Abdichtung bzw. Versiegelung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheiten können organische Polymere eingesetzt werden, die unter den Arbeitsbedingungen der Brennstoffzelle inert sind und keine störenden Substanzen absondern. Die Polymere müssen in der Lage sein, die Gasverteilersubstrate gasdicht zu umschließen. Weitere wichtige Anforderungen an solche Polymere sind ein gutes Adhäsionsvermögen sowie gute Benetzungseigenschaften zur freien Oberfläche der ionenleitenden Membran.

Geeignete Materialien sind zum einen thermoplastische Polymere wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, PTFE, PVDF, Polyamid, Polyimid, Polyurethan oder Polyester; zum anderen auch duroplastische Polymere wie beispielsweise Epoxidharze oder Cyanacrylate. Weiterhin geeignet sind Elastomere, wie beispielsweise Silikonkautschuk, EPDM, Fluor-Elastomere, Perfluor-Elastomere, Chloropren-Elastomere, Fluorsilikon-Elastomere.



Zur Applikation des polymeren Dichtungsmaterials kann das Polymer in sowohl Form eines vorgeschneideten Folienrahmens als auch als Flüssigkeit bzw. Formmasse eingesetzt werden.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des polymeren Dichtungsmaterials ist die Festigkeit, insbesondere die Kriechfestigkeit unter mechanischer Last. Die Membran-Elektroden-Einheiten werden im Brennstoffzellenstapel mechanisch verspannt. Dabei ist es wichtig, eine definierte Kompression der MEEs einzustellen. Dies erfolgt gewöhnlich durch Einstellung einer definierten Anpresskraft, die so eingestellt wird, daß die MEE auf eine bestimmte, für die optimale Leistung der Zelle charakteristische Dicke komprimiert wird. Dabei wird ein Optimum zwischen der Reduktion des elektrischen Kontaktwiderstands und der für den Reaktivgasantransport benötigten Dicke und Porosität der Gasverteilerstrukturen der MEE eingestellt.

Bei nicht ausreichender Kriechfestigkeit wird der Randbereich der MEE bestehend aus polymerem Rahmen und gegebenenfalls auch inaktiver Polymerelektrolytmembran irreversibel deformiert. Dabei wird der Spalt zwischen den Zellplatten und damit auch der Raum für die MEE kleiner und die Komprimierung der MEE mit fortschreitender Betriebsdauer erhöht. Dies gilt insbesondere für Polymere mit einem niedrigem Glaspunkt ( $T_g$ ) der im Arbeitsbereich der PEM-Brennstoffzelle von 50 bis 100 °C liegt. Die fortschreitende Komprimierung der MEE über den Idealpunkt hinaus, führt zur Abnahme der Leistung und darüber hinaus später zum Ausfall der Zelle wegen Membranperforation durch die Kohlefasern der Gasverteilerstrukturen.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform (dem sogenannten "mehrlagigen" Aufbau, vgl. Figur 5) werden Polymere mit hohem Glasübergangspunkt ( $T_g$ ), hohem Schmelzpunkt und hoher Wärmeformbeständigkeit zum Aufbau des polymeren Rahmens verwendet. Aufgrund der hohen Glasübergangspunkte bzw. Schmelzpunkte ist die Verarbeitung der Polymeren in einem Temperaturfenster, das für PEM-Brennstoffzellen-Komponenten, wie z.B. Ionomermembranen üblich ist, nicht möglich.

Deshalb werden die Rahmenmaterialien mit einem polymeren Klebematerial miteinander und mit der Struktur der MEE verbunden. Das Klebematerial wird dabei als Zwischenlage zwischen zwei Rahmenmaterialien eingebracht und bindet auf der Stufe der freiliegenden Membran an. Außerdem fließt es bei der Applikation des Rahmens unter Hitze und Druck in die Strukturen der Gasverteilersubstrate und Katalysator-

schichten ein und verbindet dabei den polymeren Rahmen und die MEE miteinander. Die Dicke der Klebmaterial-Schicht sollte 10 bis 60  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 30  $\mu\text{m}$  betragen.

Als besonderes kriechfeste Materialien kommen Polymere mit hohem Glaspunkt ( $T_g$ ) (über 100 °C, vorzugsweise über 120 °C) und mit hoher Wärmestandfestigkeit im Arbeitstemperaturbereich der PEM-Brennstoffzelle zum Einsatz. Beispiele für solche Materialien sind hochschmelzende Polyester, Polyphenylensulfide oder Polyamide usw.

Als Klebmaterialien können Kaltklebstoffe und Heißklebstoffe wie Acrylate, Cyanacrylate, Epoxidharze, EVA, Polyethylen und Polypropylen usw. eingesetzt werden.

10 Zur Erleichterung der Fertigung von erfindungsgemäßen Rahmen sollten die Klebeschichten vorab auf die Rahmen aufgebracht werden. Die beiden vorgefertigten Rahmen mit Klebeschicht können dann miteinander verklebt werden. Anschließend wird die Membran-Elektroden-Einheit in die Rahmenöffnung eingelegt und das Paket unter Hitze und Druck verbunden.

15

Beim Einsatz von vorgeschnittenen Folien zum Abdichten der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit kann diese zwischen zwei entsprechend vorgeschnittenen Rahmen aus thermoplastischem Material in eine Presse eingelegt werden. Die Rahmen werden so geschnitten, daß sie mit ihrem inneren Ausschnitt die Gestalt der jeweiligen aktiven Fläche möglichst genau umfassen. Das polymere Folienmaterial wird dann unter Anwendung von Hitze und Druck aufgeschmolzen. Es umfaßt danach den äußeren Bereich der semi-coextensiven Gasverteilerstrukturen sowie die freie Oberfläche der Membran stoffschlüssig.

25 In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform werden zur Erhöhung der Kriechfestigkeit des Rahmens Füllstoffe in das polymere Rahmenmaterial eingearbeitet. Als Füllstoffe kommen chemisch inerte und elektrisch isolierende anorganische Materialien wie z.B. Glasfasern oder Glaskugeln in Frage. Die Materialien werden vor Herstellung der Dichtungsrahmen in das polymere Rahmenmaterial eingebracht ("compoundiert"). Typische Gehalte an Verstärkungsmaterialien liegen zwischen 10 und 30 Gew.-%. Die füllstoffverstärkten Polymere werden nach den üblichen Folienherstellungsverfahren zu Folien verarbeitet und zu Rahmen zugeschnitten. Die Rahmen kön-

nen mittels Hitze und Druck mit den erfindungsgemäßen MEE-Gebilden verbunden werden.

Beim Einsatz von polymeren Dichtungsmaterialien in flüssiger Form oder als Formmasse wird das Polymer zunächst mit den üblichen Applikationstechniken, wie Rakeln, Sprühen, Tauchen, Spritzgießen und verschiedenen Drucktechniken auf den Randbereich der Membran-Elektroden-Einheit aufgebracht. Anschließend erfolgen Formgebung und Aushärtung des Polymers. Dabei können auch besondere Strukturen ausgeformt werden, gemäß dem Design der Zellplatten des Brennstoffzellenstapels. Die Aushärtung des polymeren Dichtungsmaterials kann je nach Art und Natur des Polymers durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit und/oder bei erhöhter Temperatur stattfinden.

Die Gasverteilersubstrate der erfindungsgemäßen MEE können weiterhin noch in ihrem peripheren Bereich mit Polymermaterial gasdicht imprägniert werden. Dazu können Rahmen aus thermoplastischem Polymer so zugeschnitten werden, daß ihr innerer Ausschnitt etwas kleiner als die Fläche des kleineren Gasverteilersubstrates der Membran-Elektroden-Einheit ist. Das Polymermaterial wird dann unter Anwendung von Hitze und Druck aufgeschmolzen. Es imprägniert danach den peripheren Bereich der beiden semicoextensiven Gasverteilersubstrate durchgehend bis zur Membran und umfaßt die freiliegende Oberfläche der Membran und die Gasverteilersubstrate stoffschlüssig.

Das gleiche Ergebnis kann durch den Einsatz von polymeren Dichtungsmaterialien in flüssiger Form erzielt werden. Die Eindringbreite und Eindringtiefe des Dichtungsmaterials in den Randbereich der MEE kann dabei durch dessen Viskosität und Benetzungseigenschaften gesteuert werden. Die Aushärtung des polymeren Dichtungsmaterials kann je nach Polymertyp durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit und/oder bei erhöhter Temperatur stattfinden.

Ein Verfahren zur Herstellung einer festen Verbindung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit einem Rahmen aus polymerem Dichtungsmaterial ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die MEE mit einem oder mehreren vorgefertigten Rahmen aus polymerem Dichtungsmaterial in Kontakt gebracht wird und die in direktem Kontakt stehenden Bereiche von MEE und polymerem Dichtrahmen unter Druck mit einem kurzzeitigen

elektrischen Heizpuls verschweißt werden. Das Verfahren wird auch als "Wärmeimpulsschweißen" bezeichnet.

Der Vorteil des Wärmeimpulsschweißens gegenüber herkömmlichen Pressen und Laminieren ist die schnelle Zykluszeit. Die Werkzeugkosten liegen wiederum deutlich niedriger als beim Spritzguß, damit kann beim Wärmeimpulsschweißen flexibler auf veränderte Geometrien reagiert werden. Beim Wärmeimpulsschweißen erfolgt die Erwärmung der Schweißzone durch das Material hindurch mit elektrisch beheizten Heizleisten; dadurch wird innerhalb kurzer Zeit eine hohe Temperatur im zu verschweißenden Material erreicht. Aufgrund der geringen Masse und damit Wärmespeicherkapazität der Heizbänder kühlt das Gesamtsystem nach Abschalten des Stroms in kürzester Zeit unter die Erstarrungstemperatur der Folie ab und das geschweißte Gut kann entnommen werden. Dadurch liegen die Schweiß- und Kühlzeiten um mehr als eine Größenordnung unter den Prozeßzeiten beim Einsatz von Heißpressen.

Die Dauer der Heizphasen liegen im Bereich weniger Sekunden und die Abkühlung der Probe erfolgt unter Druck. Der Aufbau eines Schweißwerkzeugs mit den elektrisch beheizbaren Bahnen wird so gestaltet, daß diese so angeordnet sind, daß nur die direkten Kontaktzonen von MEE-Struktur und polymerem Rahmenmaterial und bei Bedarf das polymere Rahmenmaterial selbst thermisch belastet werden. Übliche Verfahrensparameter sind Temperaturen im Bereich von 100 bis 220 °C, Drücke im Bereich von 1 bis 10 bar sowie Aufheizzeiten von 1 bis 20 Sekunden. Die Abkühlzeiten liegen bei 20 bis 60 Sekunden.

Eine weitere Möglichkeit der Ausführung besteht in der Anbindung eines vorge schnittenen Außenrahmens an die erfindungsgemäße MEE durch ein flüssiges polymeres Dichtungsmaterial. Es ist dabei auch möglich, sogenannte wärme-reaktivarbare Dichtungsmaterialien einzusetzen, die nach einem ersten Aushärtungsschritt bei einer weiteren Temperaturerhöhung Klebewirkung zeigen und dann endgültig aushärten. Bei diesem Schritt kann der vorgefertigte Aussenrand gleichzeitig angeklebt werden. Die so end-konfektionierte Membran-Elektroden-Einheiten stellen einen einteiligen, gut mechanisch handhabbaren Verbund dar, die in einem einfachen Verfahren in einen Brennstoffzellenstapel eingebaut werden können.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen.

**Beispiel 1:****Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design (einlagiger Rand)**

5           Zunächst werden zwei katalysatorbeschichtete Gasverteilersubstrate mit einer Platinbeladung von jeweils 0,25 mg Pt/cm<sup>2</sup> hergestellt. Dabei kommen Kohlefaservliese vom Typ Sigracet 30BC (hydrophobiert, mit Ausgleichsschicht; Fa. SGL, Meitingen) zur Verwendung. Durch speziellen Zuschnitt werden

- a) Gasverteilersubstrat A mit einem Format von 73 x 73 mm und
- 10 b) Gasverteilersubstrat B mit einem Format von 75 x 75 mm und
- c) Membran Nafion® 112 (Fa. DuPont Fluoroproducts, Fayetteville USA) mit einem Format von 75 x 75 mm

bereitgestellt. Die Gasverteilersubstrate A und B werden mit den katalysatorbeschichteten Seiten der Membran zugewandt und auf der Membran positioniert. Dabei zentriert  
15 man das kleinere Gasverteilersubstrat A mittig auf der Membran. Anschließend wird das Gebilde bei 150°C und einem Druck von 150 N/cm<sup>2</sup> verpreßt. Die fertige Membran-Elektroden-Einheit weist ein semi-coextensives Design mit einem Rand aus freiliegender Membran von 1 mm auf.

Zur Versiegelung/Abdichtung der so hergestellten MEE werden aus einer Polyamid-Folie (Typ Vestamelt 3261, Fa. Epurex, Walsrode) mit einer Dicke von 0,21 mm  
20 Rahmen von

- a) 100 x 100 mm Außenmaß und 71 x 71 mm Innenausschnittsmaß und
- b) 100 x 100 mm Außenmaß und 75 x 75 mm Innenausschnittsmaß geschnitten.

Die Membran-Elektroden-Einheit wird mit Gasverteilersubstrat B nach unten auf einem  
25 Rahmen (Dicke 0,210 mm) mit Innenausschnittsmaß 71 x 71 mm mittig zentriert positioniert. Außen um die Membran-Elektroden-Einheit anliegend wird ein weiterer Rahmen (Gesamtstärke 0,210 mm) mit Innenausschnittsmaß 75 x 75 mm positioniert. Auf die Oberfläche des kleineren Gasverteilersubstrates A wird ebenfalls ein Rahmen (Dicke 0,210 mm) mit Innenausschnittsmaß 71 x 71 mm mittig zentriert aufgebracht.

30           Das gesamte Gebilde wird zwischen zwei Trennfolien gepackt und in einer Heißpresse mit einer Plattentemperatur von 165 °C zunächst 90 Sekunden lang drucklos erwärmt. Danach wird die Kraft der Presse auf 10 t erhöht und das Gebilde mit dieser

Kraft 30 Sekunden lang verpreßt. Anschließend wird auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die fertige Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design weist einen glatten, transparenten Kunststoffrand auf, der eine sehr gute Haftung zur MEE besitzt.

5

### Vergleichsbeispiel 1 (VB 1)

Die Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit mit coextensivem Design erfolgt im Prinzip wie in Beispiel 1 beschrieben. Die beiden eingesetzten Gasverteilersubstrate (A, 10 B) sowie die Membran haben jedoch die gleichen flächigen Ausdehnungen von 73 x 73 mm. Die MEE weist keinen umlaufenden Rand an freier Membran auf.

Die Versiegelung/Abdichtung der MEE wird, wie in Beispiel 1 ausgeführt, unter Verwendung der gleichen Polyamid-Folie und mit den gleichen Verfahrensparametern durchgeführt. Die MEE weist einen glatten, transparenten Kunststoffrand auf, der eine 15 im Vergleich zu Beispiel 1 geringere Haftung zur MEE besitzt.

### Beispiel 2

Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design (mehrlagiger Rand) 20

Eine erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design wird wie in Beispiel 1 beschrieben bereitgestellt. Die Maße der semicoextensiven MEE sind 71 mm x 71 mm (kleinere Elektrode) und 75 mm x 75 mm (größere Elektrode) und 25 Membran. Die Dicke der MEE beträgt 650 bis 700 µm.

Ebenfalls bereitgestellt werden:

- a) ein Rahmen aus Hostaphan RN (Fa. Mitsubishi Films, Dicke 250 µm, PET, Erweichungspunkt: > 250°C) mit einem Außenmaß von 110 mm x 110 mm und einem Innenausschnittsmaß von 71,5 mm x 71,5 mm und
- 30 b) ein Rahmen aus Hostaphan RN (Fa. Mitsubishi Films, 250 µm dick, PET, Erweichungspunkt: > 250°C) mit einem Außenmaß von 110 mm x 110 mm und einem Innenausschnittsmaß von 75,5 mm x 75,5 mm sowie

c) ein Rahmen aus Macromelt Q 5375-22 (Fa. Henkel, polyolefinischer Heiss-schmelzkleber Erweichungspunkt: ca. 140 °C, Dicke 60 µm ; auf Silikonpapierträger) mit einem Außenmaß von 110 mm x 110 mm und einem Innenausschnittsmaß von 71,5 mm x 71,5mm.

- 5 Der Rahmen aus Macromelt wird mit der Kleberseite deckungsgleich auf den größeren der beiden Hostaphan-Rahmen aufgebracht. Das Silikonpapier wird abgezogen, so daß der Kleber auf dem Hostaphan haftet. Der zweite Hostaphan-Rahmen wird anschließend mit der Klebeschicht in Verbindung gebracht. Der so entstandene 3-lagige Rahmen besteht dann aus zwei Hostaphan-Schichten, die durch eine Macromelt-Schicht verbunden sind.
- 10 Die 3-lagige Rahmenstruktur wird danach zur Verbesserung der Haftung in einer Heißpresse bei 130°C und 100 N/cm<sup>2</sup> 30 Sekunden lang verpreßt. Die Gesamtdicke beträgt danach 530 µm. Die bereitgestellte semicoextensive MEE wird so in die Öffnung des Rahmens eingelegt, daß der kleinere Rahmenausschnitt um die kleinere Elektrode und der größere Rahmenausschnitt um die größere Elektrode herum anliegt.
- 15 Das so geformte Paket wird anschließend in einer Heißpresse bei T = 150 °C und p = 200 N/cm<sup>2</sup> 15 Sekunden lang verpreßt. Anschließend wird auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Die fertige Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design weist einen glatten, transparenten mehrlagigen Kunststoffrand auf, der eine sehr gute Haftung zur MEE besitzt. Die elektrochemischen Werte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

20

### Beispiel 3

Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design unter Anwendung des Wärmeimpulsschweissens

25

Zunächst wird eine semicoextensive MEA entsprechend Beispiel 1 bereitgestellt.

Zur Abdichtung der so hergestellten MEE werden aus einer Polyamid-Folie (Typ Vestamelt 3261, Fa. Epurex, Walsrode) mit einer Dicke von 0,30 mm Rahmen von 100 x 100 mm Außenmaß und 73,5 x 73,5 mm Innenausschnittsmaß und 100 x 100 mm Außenmaß und 75,5 x 75,5 mm Innenausschnittsmaß geschnitten.

30

In einer pneumatischen Schweisspresse wurde ein Impulsschweisswerkzeuges in Recht-

eckform (102 mm x 102 mm, 15,5 mm Nahtbreite, Fa. Schirmmacher, Trittau) angebracht. Zum Betrieb wurde ein Impulsgenerator zum Betrieb von Impulsschweißmaschinen verwendet. Die 15,5 mm breiten Heizbahnen sind so angebracht, daß sie parallel in einem Abstand der Außenkanten von 100 mm verlaufen.

5 Die bereitgestellte semi-coextensive MEA wird so in die Öffnung der beiden Rahmen eingelegt, daß der kleinere Rahmenausschnitt um die kleinere Elektrode und der größere Rahmenausschnitt um die größere Elektrode herum anliegt. Das so bereitgestellte Paket wird so in die Schweisspresse eingelegt, daß die Schweissbahnen die zwei parallelen Rahmenbereiche vollständig bedecken.

10 Die Verschweissung erfolgt dann bei einer Temperatur von 165 °C und einem Druck von 3,5 bar und einer Heizzeit von 5 Sekunden. Die Presse bleibt nach dem Heizpuls 60 Sekunden lang geschlossen, um ein vollständiges Abkühlen der Probe zu gewährleisten. Danach wird die Probe aus der Schweißpresse herausgenommen und quer zur bereits verschweißten Bahn eingelegt. Die Verschweißung in Querrichtung erfolgt  
15 dann wie oben beschrieben.

Die fertige Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design weist einen transparenten Kunststoffrand auf, der eine sehr gute Haftung zur MEE besitzt.

## 20 Beispiel 4

### Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design (Verwendung von Dichtungsmaterialien mit Füllstoffen)

Bereitgestellt werden Granulat Vestamelt 3261 (Degussa, Düsseldorf) und Glaskugelmateriale Typ 5000 cpo 3 (Fa. Potters-Ballottini, Suffolk England; Durchmesser 60 bis 80 µm). Eine Mischung von 20 Gew.-% Glaskugelmateriale und 80 Gew.-% Vestamelt 3261 werden im Knetter (Laborknetter; Knetkammer 30g/50g; Hersteller: Brabender, Typ: PL 2000/3) bei 180 °C innig vermischt. Das so gewonnene Compound wird dann bei 180 °C zu Folien von 300 µm Dicke verpresst. Die gefertigten Folien werden  
25 zu Rahmen zugeschnitten.  
30

Die Weiterverarbeitung zu einer MEE mit polymerem Dichtungsrahmen erfolgt danach wie in Beispiel 3 beschrieben. Die fertige Membran-Elektroden-Einheit mit se-



mi-coextensivem Design weist einen mechanisch sehr kriechfesten, stabilen Kunststoffrand auf, der eine sehr gute Haftung zur MEE besitzt.

## 5 Elektrochemische Prüfungen

Die fertig abgedichteten Membran-Elektroden-Einheiten aus Beispiel 1, Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1 (VB 1) werden in einer PEM-Testzelle mit einer aktiven Zellfläche von 50 cm<sup>2</sup> im Wasserstoff/Luft-Betrieb getestet. Zunächst wird die offene Zellspannung ohne Strombelastung gemessen („OCV“). Danach bestimmt man die Menge des Wasserstoffs, der von der Anodenseite auf die Kathodenseite durchtritt („Wasserstoff-Durchtrittsstrom“) mittels der zyklischen Voltammetrie (CV). Tabelle 1 zeigt die gemessenen Werte im Vergleich. Es wird deutlich, daß die erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheiten eine verbesserte Abdichtung der Gasräume gegeneinander im Vergleich zur MEE mit coextensivem Design (Vergleichsbeispiel VB1) aufweist.

### Tabelle 1:

Vergleich der offenen Zellspannung (open cell voltage, OCV) und des Wasserstoff-Durchtrittsstroms von Membran-Elektroden-Einheiten mit coextensivem und semi-coextensivem Design.

	Design	Offene Zellspannung [OCV, mV]	Wasserstoff Durchtritts-Strom [mA/cm <sup>2</sup> ]
Vergleichsbeispiel (VB1)	coextensiv	890	> 4
Beispiel 1	semi-coextensiv 1-lagig	950	0,89
Beispiel 2	semi-coextensiv 2-lagig	963	n.b.

**Patentansprüche**

1. Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Vorrichtungen, aufweisend  
5 eine ionenleitende Membran mit Vorder- und Rückseite (1), eine erste Katalysatorschicht (2) und ein erstes Gasverteilersubstrat (4) auf der Vorderseite sowie eine zweite Katalysatorschicht (3) und ein zweites Gasverteilersubstrat (5) auf der Rückseite, wobei das erste Gasverteilersubstrat (4) eine geringere flächige Ausdehnung als die ionenleitende Membran (1) und das zweite Gasverteilersubstrat  
10 (5) im wesentlichen die gleiche flächige Ausdehnung wie die ionenleitende Membran (1) aufweist.
2. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1, wobei die Katalysatorschicht auf der Vorderseite (2) und die Katalysatorschicht auf der Rückseite (3) der ionenleitenden Membran (1) unterschiedliche flächige Ausdehnungen aufweisen.  
15
- 3.. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Katalysatorschicht auf der Vorderseite (2) und die Katalysatorschicht auf der Rückseite (3) der ionenleitenden Membran (1) die gleiche flächige Ausdehnung aufweisen.  
20
4. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die ionenleitende Membran (1) auf der Vorderseite eine nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützte Oberfläche (6) aufweist.
- 25 5. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Katalysatorschichten auf der Vorderseite (2) und auf der Rückseite (3) edelmetallhaltige Katalysatoren und gegebenenfalls ionenleitende Materialien aufweisen.
6. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die ionenleitende Membran organische Polymere, wie beispielsweise protonenleitende  
30 perfluorierte polymere Sulfonsäureverbindungen, dotierte Polybenzimidazole, Po-

lyetherketone, Polysulfone oder ionenleitende keramische Materialien aufweist und eine Dicke von 10 bis 200 µm aufweist.

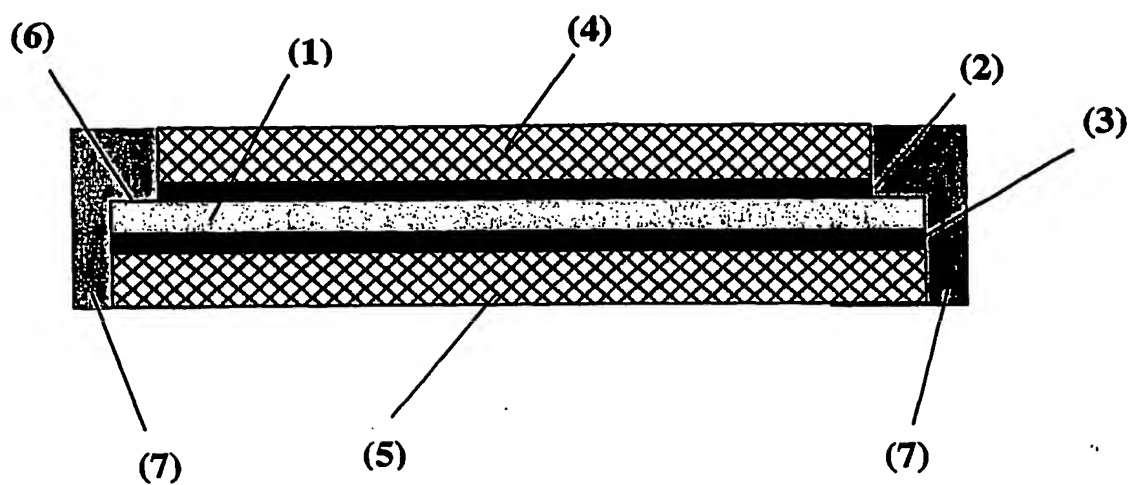
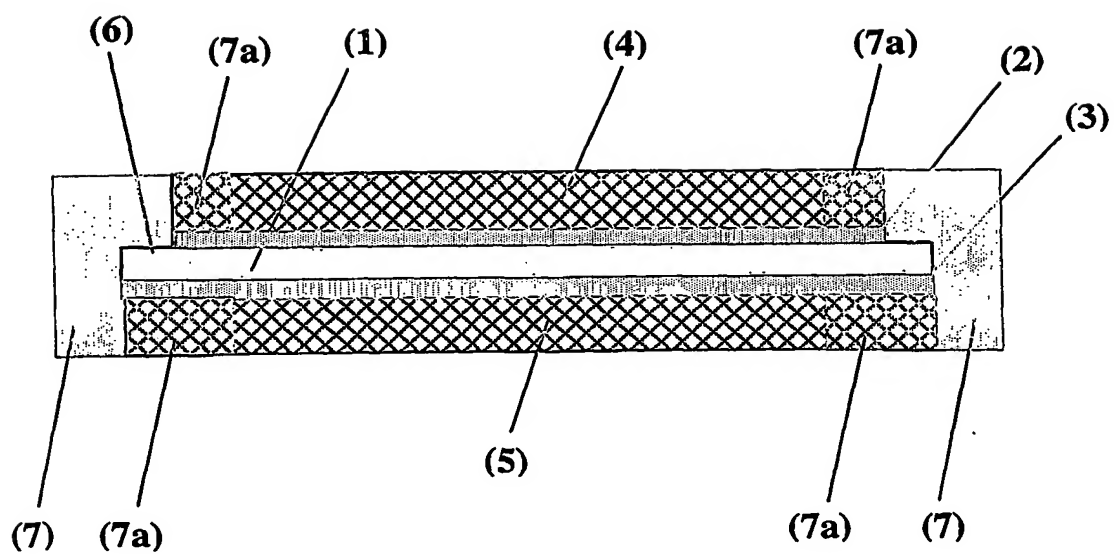
- 5 7. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Gasverteilersubstrate porösen, elektrisch leitfähige Materialien wie Kohlefaserpapier, Kohlefaservlies, Kohlefasergewebe, Metallnetze, metallisierte Fasergewebe etc. aufweisen.
- 10 8. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Rand der Gasverteilersubstrate (4, 5) und die nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützte freie Oberfläche (6) der ionenleitenden Membran (1) mit einem Dichtungsmaterial (7) umfasst sind.
- 15 9. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei zusätzlich das Dichtungsmaterial den Randbereich (7a) der Gasverteilersubstrate (4, 5) bis zu einer Breite von mindestens 0,5 mm imprägniert.
- 20 10. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei das Dichtungsmaterial thermoplastische Polymere aus der Gruppe der Polyethylene, Polypropylene, Polytetrafluorethylene, PVDF, Polyester, Polyamide, Polyamidelastomere, Polyimide und Polyurethane, Elastomere aus der Gruppe der Silicone, Silikonelastomere, EPDM, Fluor-Elastomere, Perfluoro-Elastomere, Chloropren-Elastomere, Fluorsilikon-Elastomere und/oder duroplastische Polymere aus der Gruppe der Epoxidharze, Phenolharze und Cyanacrylate aufweist.
- 25 11. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei das Dichtungsmaterial durch chemisch inerte, elektrisch isolierende anorganische Materialien verstärkt ist.
- 30 12. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei das Dichtungsmaterial mit einem weiteren umlaufenden Kunststoff-Rahmen stoffschlüssig verbunden ist.

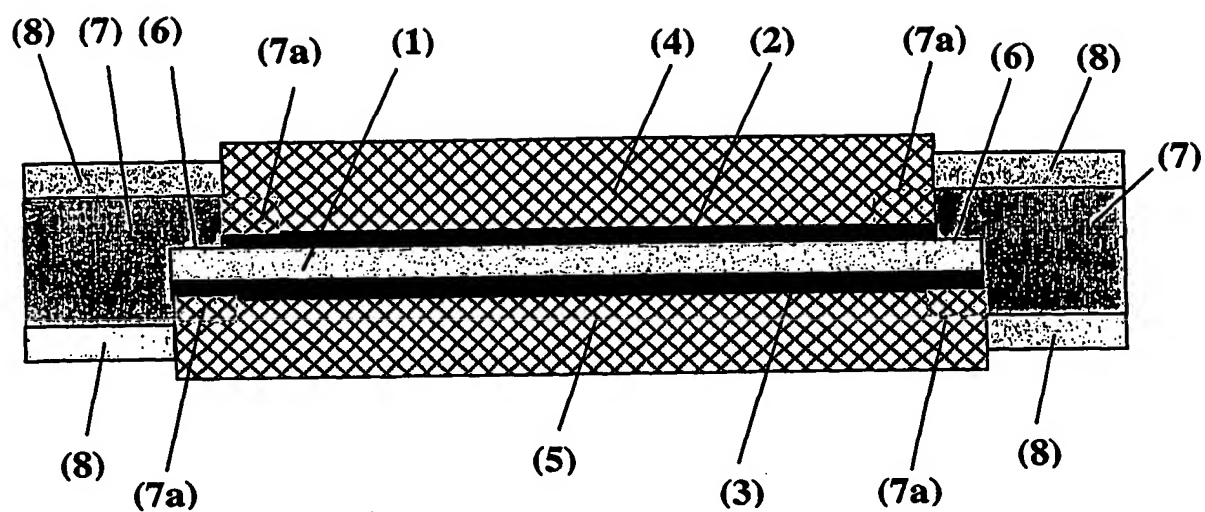
13. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei das Dichtungsmaterial mehrere Lagen aus kriechfestem Polymermaterial aufweist, die mittels einer Schicht aus Klebmaterial sowohl miteinander als auch gleichzeitig mit der Membran-Elektroden-Einheit verbunden sind.
- 5
14. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 13, wobei als kriechfeste Materialien Polymere mit einem Glaspunkt (T<sub>g</sub>) über 100 °C zum Einsatz kommen.
15. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 13, wobei als Klebmaterial Kaltklebstoffe oder Heissklebstoffe aus der Gruppe der Acrylate, Cyanacrylate, Epoxidharze, EVA, Polyethylen, Propylen usw. eingesetzt werden können.
- 10
16. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15, aufweisend das Verbinden von zwei katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstraten mit der Vorder- und Rückseite einer ionenleitenden Membran.
- 15
17. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15, aufweisend das Verbinden von zwei nicht katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstraten mit der Vorder- und Rückseite einer auf beiden Seiten mit Katalysator beschichteten ionenleitenden Membran.
- 20
18. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützte Oberfläche (6) der ionenleitenden Membran (1) direkt mit Dichtungsmaterial in Kontakt gebracht wird.
- 25
19. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Membran-Elektroden-Einheit mit einem oder mehreren vorgefertigten Rahmen aus Dichtungsmaterial in Kontakt gebracht wird und die in direktem Kontakt stehenden Bereiche von Membran-Elektroden-Einheit
- 30

und Dichtungsmaterial unter Druck mit einem elektrischen Heizpuls verbunden werden.

- 5      20. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Aushärtung des Dichtungsmaterials durch erhöhten Druck und /odererhöhte Temperatur oder durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit und/oder durch erhöhte Temperatur erfolgt.
- 10     21. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Anbindung des Dichtungsmaterials an den umlaufenden Kunststoffrahmen mit Hilfe von wärme-reaktivierbaren Polymeren erfolgt und die Aushärtung bei erhöhter Temperatur stattfindet.
- 15     22. Verwendung der Membran-Elektroden-Einheiten nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von Zellenstapeln für elektrochemische Vorrichtungen, insbesondere für Brennstoffzellen.



**Figur 3****Figur 4**

**Figur 5**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007794

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/02 H01M8/10 C25B9/10 C25B1/10 H01M8/10  
H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 289 042 A (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 5 March 2003 (2003-03-05)	1-8, 10, 11, 16-18, 22 9, 12-15, 19-21
Y	paragraphs '0001!', '0003!', '0012!' - '0014!', '0017!', '0019!', '0026!', '0029!', '0038!', '0040!' - '0042!' claims 1, 2, 4, 5 figures 1-3, 6	
Y	US 5 187 025 A (KELLAND ET AL) 16 February 1993 (1993-02-16) the whole document	12-15, 19-21
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2005

Date of mailing of the international search report

19/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kuhn, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007794

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 951 086 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 20 October 1999 (1999-10-20)	9
A	paragraphs '0001!', '0103!', '0104!' -----	1, 11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) -& JP 11 045729 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 16 February 1999 (1999-02-16)	9, 12-15, 19-21
A	abstract -----	1
A	US 6 245 454 B1 (GOCHO YOSHITSUGU ET AL) 12 June 2001 (2001-06-12) column 15, line 29 - line 40 column 15, line 56 - column 16, line 7 column 4, line 9 - line 59 -----	19
Y	US 5 464 700 A (STECK ET AL) 7 November 1995 (1995-11-07) figures 4, 6, 8 column 1, line 26 - line 33 column 4, line 55 - column 5, line 12 column 5, line 52 - column 6, line 11 column 6, line 20 - line 37 -----	9, 12-15, 19-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 03, 27 February 1998 (1998-02-27) & JP 09 289028 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK), 4 November 1997 (1997-11-04) abstract -----	9, 12-15, 19-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007794

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1289042	A	05-03-2003	JP 2003068323 A CA 2400015 A1 EP 1289042 A2 US 2003049518 A1	07-03-2003 28-02-2003 05-03-2003 13-03-2003
US 5187025	A	16-02-1993	NONE	
EP 0951086	A	20-10-1999	CN 1233081 A ,C DE 69923023 D1 EP 1484813 A2 EP 0951086 A2 JP 3570669 B2 JP 2000133291 A JP 2004158463 A US 6372373 B1	27-10-1999 10-02-2005 08-12-2004 20-10-1999 29-09-2004 12-05-2000 03-06-2004 16-04-2002
JP 11045729	A	16-02-1999	NONE	
US 6245454	B1	12-06-2001	CN 1252172 A ,C JP 10284109 A WO 9835399 A1	03-05-2000 23-10-1998 13-08-1998
US 5464700	A	07-11-1995	AU 664703 B2 AU 1886692 A CA 2102695 A1 WO 9222096 A2 DE 69204834 D1 DE 69204834 T2 EP 0586461 A1 JP 7501417 T JP 3245161 B2	30-11-1995 08-01-1993 05-12-1992 10-12-1992 19-10-1995 04-04-1996 16-03-1994 09-02-1995 07-01-2002
JP 09289028	A	04-11-1997	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007794

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M8/02 H01M8/10 C25B9/10 C25B1/10 H01M8/10  
H01M8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 1 289 042 A (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 5. März 2003 (2003-03-05)	1-8, 10, 11, 16-18, 22
Y	Absätze '0001!, '0003!, '0012! - '0014!, '0017!, '0019!, '0026!, '0029!, '0038!, '0040! - '0042! Ansprüche 1, 2, 4, 5 Abbildungen 1-3, 6	9, 12-15, 19-21
Y	US 5 187 025 A (KELLAND ET AL) 16. Februar 1993 (1993-02-16) das ganze Dokument	12-15, 19-21
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

2. September 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kuhn, T

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 951 086 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 20. Oktober 1999 (1999-10-20)	9
A	Absätze '0001!, '0103!, '0104!	1,11
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) -& JP 11 045729 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 16. Februar 1999 (1999-02-16)	9,12-15, 19-21
A	Zusammenfassung	1
A	US 6 245 454 B1 (GOCHO YOSHITSUGU ET AL) 12. Juni 2001 (2001-06-12) Spalte 15, Zeile 29 - Zeile 40 Spalte 15, Zeile 56 - Spalte 16, Zeile 7 Spalte 4, Zeile 9 - Zeile 59	19
Y	US 5 464 700 A (STECK ET AL) 7. November 1995 (1995-11-07) Abbildungen 4,6,8 Spalte 1, Zeile 26 - Zeile 33 Spalte 4, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 12 Spalte 5, Zeile 52 - Spalte 6, Zeile 11 Spalte 6, Zeile 20 - Zeile 37	9,12-15, 19-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 03, 27. Februar 1998 (1998-02-27) & JP 09 289028 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK), 4. November 1997 (1997-11-04) Zusammenfassung	9,12-15, 19-21

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007794

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1289042	A	05-03-2003	JP	2003068323 A	07-03-2003
			CA	2400015 A1	28-02-2003
			EP	1289042 A2	05-03-2003
			US	2003049518 A1	13-03-2003
<hr/>					
US 5187025	A	16-02-1993	KEINE		
<hr/>					
EP 0951086	A	20-10-1999	CN	1233081 A ,C	27-10-1999
			DE	69923023 D1	10-02-2005
			EP	1484813 A2	08-12-2004
			EP	0951086 A2	20-10-1999
			JP	3570669 B2	29-09-2004
			JP	2000133291 A	12-05-2000
			JP	2004158463 A	03-06-2004
			US	6372373 B1	16-04-2002
<hr/>					
JP 11045729	A	16-02-1999	KEINE		
<hr/>					
US 6245454	B1	12-06-2001	CN	1252172 A ,C	03-05-2000
			JP	10284109 A	23-10-1998
			WO	9835399 A1	13-08-1998
<hr/>					
US 5464700	A	07-11-1995	AU	664703 B2	30-11-1995
			AU	1886692 A	08-01-1993
			CA	2102695 A1	05-12-1992
			WO	9222096 A2	10-12-1992
			DE	69204834 D1	19-10-1995
			DE	69204834 T2	04-04-1996
			EP	0586461 A1	16-03-1994
			JP	7501417 T	09-02-1995
			JP	3245161 B2	07-01-2002
<hr/>					
JP 09289028	A	04-11-1997	KEINE		
<hr/>					

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**